

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

-24- (JAPIO)  
AN - 91-208900  
TI - WASHING METHOD FOR SILICON WAFER  
PA - (2000665) NIPPON STEEL CORP.  
IN - OTSUKA, SUSUMU; SAKON, TADASHI  
PN - 91.09.12 J03208900, JP 03-208900  
AP - 90.01.12 90JP-003386, 02-3386  
SO - 91.12.09 SECT. C, SECTION NO. 892; VOL. 15, NO. 484, PG. 27.  
IC - C30B-033/10  
JC - 13.1 (INORGANIC CHEMISTRY--Processing Operations); 42.2  
(ELECTRONICS--Solid State Components)

AB - PURPOSE: To obtain a silicon wafer having high cleanliness by washing this silicon wafer by using an aq. soln. contg. hydrogen fluoride and contg. a specific oxidizing agent as a detergent.  
CONSTITUTION: The aq. soln. contg. 0.1 to 20wt.% hydrogen fluoride and contg. the oxidizing agent described below as the detergent is used at the time of washing the silicon wafer. (i) 0.5 to 25wt.% sulfuric acid

or

oxygen

(ii) 0.05 to 10wt.% hydrogen peroxide or (iii) bubbles of an oxidative gas are used as the above-mentioned oxidizing agent. Gases contg.

and nitrogen suboxide are usable as the oxidizing gas. Ultra-pure water is used as the solvent. The evaporation of the hydrogen fluoride and the water and the evaporation decomposition of nitric acid are accelerated and the compsn. of the washing liquid may deviate from the range of this method if the washing temp. is increased to more than a necessary high temp. Further, the heating up takes time and such may drastically impair workability and, therefore, the heating up to  $\leq 80$  Deg.C is more preferable.

L4 ANSWER 3 OF 5 CA COPYRIGHT 1998 ACS

AN 116:96493 CA

TI Washing of silicon wafers

IN Otsuka, Susumu; Sakon, Tadashi

PA Nippon Steel Corp., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 6 pp.

CODEN: JKXXAF

PI JP 03208900 A2 910912 Heisei

AI JP 90-3386 900112

DT Patent

LA Japanese

IC ICM C30B033-10

CC 75-12 (Crystallography and Liquid Crystals)

Section cross-reference(s): 76

AB The title method uses an aq. soln. contg. HF 0.1-20 and HNO3 0.5-25; or HF 0.05-10, and H2O2 0.05-10 wt.% or oxidizing gas bubbles.

ST silicon wafer washing soln

IT Washing

(soln. for, of wafers of silicon)

IT 7664-39-3, Hydrofluoric acid, uses 138906-19-1 138906-20-4

RL: USES (Uses)

(solns. from, contg. oxidizing gas bubbles for washing of silicon wafers)

IT 7440-21-3, Silicon, miscellaneous

RL: MSC (Miscellaneous)

(washing solns. for wafers of)

NE

HF-H<sub>2</sub>O-

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> or  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or  
O<sub>2</sub> or  
NO<sub>x</sub> /

↑ O<sub>3</sub> ?

↑ Soln.

↑ Wet

etch

Silic

Otsuka et. al.

heating up to  $\leq 80^{\circ}\text{C}$   
is preferable

ultra-pure water + oxidizing agent  
↓  
Gases contg. oxygen

immersing ? ? not done

TI - Cleaning of silicon wafers - using aq. hydrogen fluoride soln. contg.  
nitric acid, hydrogen peroxide, of bubbles or oxidising gas  
DC - LG3  
PA - (YAWA ) NIPPON STEEL CORP  
PR - 90.01.12 90JP-003386  
NUM - 2 patent(s) 1 country(s)  
PN -- JP03208900 A 91.09.12 \* (9143)  
- JP93083520 B 93.11.26 (9350) 7p C30B-033/10

Based on JP3208900  
AP -- 90JP-003386 90.01.12  
- 90JP-003386 90.01.12  
IC1 - C30B-033/10  
IC2 - C30B-029/06  
AB - CP03208900 A

Silicon wafers are cleaned using an aq. soln. contg. 0.1-2.0 wt.%  
hydrogen fluoride and 0.5-25 wt.% nitric acid or contg. 0.05-10 wt.%  
hydrogen fluoride and 0.05-10 wt.% hydrogen peroxide or contg. 0.05-10  
wt.% hydrogen fluoride and bubbles of an oxidising gas. ✓

ADVANTAGE - Metallic and particulate contaminations are reduced  
efficiently and faults and life-time reduction of silicon wafer caused  
by oxidation are avoided.

In an example, silicon wafers with surface contaminations  
expressed in approximate values in 10 power 10 atmos/cm<sup>2</sup> of: Cr 270, Cu 240, Fe  
2230 and Ni 313, were dipped in a soln. contg. 0.50% HNO<sub>3</sub> and 10.0% HF  
at

25 deg.C for 300 seconds. Rinsing for longer than five minutes in  
running ultra-high purity water was repeated twice and then the wafers were  
dried employing a spin drier. These metals were undetectable with thus treated  
wafers. (Dwg.0/2)

get-102-(88-89)  
HF-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O  
O<sub>3</sub>-HF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

① 日本国特許庁(JP)

② 特許出願公開

③ 公開特許公報(A)

平3-208900

④ Int.Cl.<sup>8</sup>  
C 30 B 33/10

識別記号

庁内整理番号  
7158-4G

⑤ 公開 平成3年(1991)9月12日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑥ 発明の名称 シリコンウェハの洗浄方法

⑦ 特 願 平2-3386

⑧ 出 願 平2(1990)1月12日

⑨ 発 明 者 大 塚 道 山口県光市大字島田3434番地 新日本製鐵株式会社光製鐵  
所内

⑩ 発 明 者 佐 近 正 山口県光市大字島田3434番地 新日本製鐵株式会社光製鐵  
所内

⑪ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

⑫ 代 理 人 弁理士 井上 雅生

#### 明 細 書

##### 1. 発明の名称

シリコンウェハの洗浄方法

##### 2. 特許請求の範囲

(1) シリコンウェハを洗浄するに際し、0.1～20重量%の過酸化水素を含有し、かつ酸化剤として0.5～25重量%の硝酸を含有する水溶液を洗浄液とすることを特徴とするシリコンウェハの洗浄方法。

(2) シリコンウェハを洗浄するに際し、0.05～10重量%の過酸化水素を含有し、かつ酸化剤として0.05～10重量%の過酸化水素を含有する水溶液を洗浄液とすることを特徴とするシリコンウェハの洗浄方法。

(3) シリコンウェハを洗浄するに際し、0.05～10重量%の過酸化水素を含有し、かつ酸化剤として酸化性ガスの気泡を記入せしめた水溶液を洗浄液とすることを特徴とするシリコンウェハの洗浄方法。

##### 3. 発明の詳細な説明

##### 産業上の利用分野

本発明は、シリコンウェハの表面を腐蝕的な状態にするための洗浄方法に関するものである。

##### 従来の技術

近年、デバイスの高集積化に伴って、その基板となるシリコンウェハの表面をより一層精微化することが強く望まれている。

シリコンウェハの表面に、シリコン粒子や酸等の微粒子汚染物質(パーティクルともされる)が存在すると、デバイス配線の断線やショートの原因となり、過剰金属等の金属系汚染物質があると、酸化膜成長層欠陥の発生やライフタイムの低下といった問題が生じる。このため、これら汚染物質を除去するための洗浄が行われるが、洗浄の際に汚染されることも避けなければならない。

従来のシリコンウェハの洗浄方法としては、1.希薄水溶液で洗浄する方法、2.塩酸または硫酸と過酸化水素との混合水溶液で洗浄する方法、および3.アンモニアと過酸化水素の混合水溶液で洗浄する方法が行われている。これらも洗浄法で

使用される洗浄液には、酸イオン性物質の金属系汚染物を効力低減した高純度の高純度の水が使用されている。

従来の洗浄方法のうち、1はシリコンウェハ表面に過剰な汚染物の層で汚染する自己酸化膜を形成する能力を有し、酸化膜中の金属系汚染物の除去効果は高いが、酸イオン性物質の低減は低いという問題がある。

2は酸化膜または酸膜が持つ金属系汚染物に対する高溶解能力を利用したものであるが、酸化膜を溶解する能力がない。このため、酸化膜上の金属系汚染物を除去する効果は高いが、酸化膜中の酸化膜とシリコンの界面に存在する金属系汚染物を除去する効果は低い。

3はシリコン自身を溶解する能力があるため、そのときに存在する金属系汚染物を除去する効果は高いが、電解性の洗浄液中で生成する酸化膜は洗浄液中の金属系汚染物を取り込み易いという性質があり、シリコンウェハが汚染される可能性が高い。しかし、この方法は酸イオンの除去効

率が低いため、ウェハメーカーのデバイスメーカーで広く利用されている。

また、上記従来技術の問題点を解消する方法として、80重量%の硝酸と0.1重量%以下の希化水素の混合水溶液中にシリコンウェハを浸漬して洗浄するスライトエッチ法と呼ばれる方法が提案されている。(Ritoe Takizawa 他, "Extended Abstracts of Solid State Devices and Materials", 1990 4, P.475)。

しかし、普通用グレードと呼ばれる最高純度の硝酸でも、ppb オーダーまたはサブppb オーダーの金属系汚染物たとえば、Ca, Cu, Fe, K, Na, Zn等が含まれているので、80重量%もの高純度の硝酸を含む洗浄液中の金属系汚染物の濃度は高く、また石英ガラス製の洗浄槽を使用すると石英ガラス中の金属不純物が溶出して、その濃度はますます高まる。

そして、高純度硝酸の強い酸化力でシリコンウェハの表面に酸化膜が形成され、洗浄液中の金属系汚染物が酸化膜中に取り込まれ易くなる。

したがって、スライトエッチ法でもシリコンウェハの高純度化には限界があると云わざるをえない。

本発明が解決しようとする課題

シリコンウェハ表面の汚染物を洗浄する方法の一つに、マイクロ波加熱法によるライフタイム (つまり、寿命寿命ライフタイムという) を減らす方法がある。本発明者は、この方法を用いて、各種方法により洗浄したシリコンウェハの汚染度を評価した結果、アンモニアと希酸化水素の混合水溶液を用いる洗浄では洗浄中に $\text{Fe}$ が含まれている場合は、 $\text{Fe}$ 量が0.5ppbという極微量存在していても $1 \times 10^{11}$  atoms/cm<sup>2</sup>程度のシリコンウェハ表面に付着して汚染し、寿命寿命ライフタイムが低下するという問題を起こすことがわかった(大塚ら, 第24回半導体・電機材料学会シンポジウム予稿集, 1990, P.37)。

本発明は、シリコンウェハを洗浄するに際して、 $\text{Fe}$ 等の金属系汚染物および酸イオン性汚染物を効力低減し、酸化膜形成阻害剤の発生やライフ

タイムの低下といった品質問題がなく、かつデバイスにした場合の電気特性の劣化もない高純度度のシリコンウェハを得ることを目的とする。

課題を解決するための手段および作用

本発明の要旨はつぎのとおりである。

(1) シリコンウェハを洗浄するに際し、0.1~20重量%の希化水素を含有し、かつ酸化剤として0.5~25重量%の硝酸を含有する水溶液を洗浄液とすることを特徴とするシリコンウェハの洗浄方法。

(2) シリコンウェハを洗浄するに際し、0.05~10重量%の希化水素を含有し、かつ酸化剤として0.05~10重量%の過酸化水素を含有する水溶液を洗浄液とすることを特徴とするシリコンウェハの洗浄方法。

(3) シリコンウェハを洗浄するに際し、0.05~10重量%の希化水素を含有し、かつ酸化剤として酸化性ガスの気泡を吸入せしめた水溶液を洗浄液とすることを特徴とするシリコンウェハの洗浄方法。

本発明は、シリコンウェハを洗浄するに際し、洗浄液中の不純物を効力低減するために最期の添加量を最小限に抑え、しかも洗浄能力に優れた液を用いる。すなわち、本発明は、必要最小限の弗素イオンを含む酸化性の水溶液に酸化剤を加えて、シリコンウェハ表面の酸化膜を溶解するとともにシリコンに対するエッチング能力をもたせることにより、 $P$ 等の金属汚染物質を効果的に除去するものであり、酸化剤として、請求項(1)においては必要最小限の硝酸を使用し、請求項(2)においては必要最小限の過酸化水素を使用し、請求項(3)においては酸化性ガスを使用する。

本発明において、洗浄液中の弗化水素、硝酸および過酸化水素の濃度は、それぞれ $HF$ 、 $HNO_3$ 、および $H_2O_2$ としての重量%である。請求項(3)においては、酸化性ガスとして酸素および重酸化酸素(一酸化二重素)等を含むガスを使用することができる。また、溶媒としては超純水を使用する。

過かつ過酸化水素が0.05重量%未満だと、金属汚染物質の除去効果が不十分である。弗化水素の濃度を増して10重量%を超えると、シリコンウェハの表面に微粒子汚染物質が増加する傾向が認められる。また過酸化水素の濃度を増して10重量%を超えると、シリコン表面のエッチング量が過大になってウェハ表面が荒れて曇った状態になる。そして、弗化水素が10重量%以下でかつ過酸化水素が10重量%以下では、基膜から侵入する不純物の濃度は実質上問題ない。

したがって、弗化水素の濃度を0.05~10重量%、過酸化水素の濃度を0.05~10重量%とした。なお、洗浄温度については、80℃を超えると洗浄ひらが生じて熱処理後のシリコンウェハ表面にピット状欠陥を誘起するおそれがあるので、80℃以下とするのが望ましい。

請求項(3)において、弗化水素が0.05重量%未満でかつ酸化性ガスの気泡を侵入させない場合は金属汚染物質の除去効果が不十分である。弗化水素の濃度を増して10重量%を超えると、シリコ

ンウェハの表面に微粒子汚染物質が増加する傾向が認められる。また硝酸の濃度を増して25重量%を超えると、シリコン表面のエッチング量が過大になってウェハ表面が荒れて曇った状態になる。そして、弗化水素が20重量%以下でかつ硝酸が25重量%以下では、基膜から侵入する不純物の濃度は実質上問題ない。

したがって、弗化水素の濃度を0.1~20重量%、硝酸の濃度を0.5~25重量%とした。なお、洗浄温度については、必要以上に高温にすると弗化水素および水の蒸発や硝酸の蒸発分解が促進されて洗浄液の組成が本発明の範囲から外れるおそれがあり、さらに昇温に時間がかかり作業性を著しく損なうようになるので、80℃以下とするのが望ましい。

請求項(2)において、弗化水素が0.05重量%未

ンウェハの表面に微粒子汚染物質が増加するとともにエッチング量が過大になってウェハ表面が荒れる。そして、弗化水素が10重量%以下では基膜から侵入する不純物の濃度は実質上問題なく、また酸化性ガスは不純物濃度の極めて低い高純度のものが比較的容易に得られるので問題ない。

したがって、弗化水素の濃度を0.05~10重量%とし、酸化剤として酸化性ガスの気泡を侵入せしめることとした。なお、洗浄温度については、80℃を超えると洗浄ひらが生じて熱処理後のシリコンウェハ表面にピット状欠陥を誘起するおそれがあるので、80℃以下とするのが望ましい。

洗浄液に酸化性ガスの気泡を侵入せしめるには、洗浄槽内にガス導入管を入れてバブリングさせるか、あるいは洗浄槽の底部にガス噴出孔を設けてバブリングさせる等の公知の手段を採用することができる。

本発明によれば、シリコンと弗素イオンとの間に生じるシリコンのアノード溶解反応と、酸化剤の起こすカソード反応とが電気化学的にカップ



焼に焼結して洗浄した試料を同様に示す。洗浄後のシリコンウェハは実施例(1)と同様に水浸乾燥し、金属系汚染物質の分析、微粒子汚染物質の測定およびピット状欠陥の観察を行った。その結果、第2表に示す。

本発明の請求項(2)の実施例である本発明例(2)および請求項(3)の実施例である本発明例(3)は、何れも金属系汚染物質および微粒子汚染物質が極めて軽減され、かつピット状欠陥もない。

比較例のNo.1は弗化水素および過酸化水素が少ないため、また比較例のNo.3は弗化水素が少ないためCr、Cu、Feの残存量が多い。比較例のNo.15は酸化銅の量が少ないためCr、Cu、Feの残存量が多い。また、比較例のNo.16、No.17、No.18のように弗化水素や過酸化水素の量が多すぎると、ピット状欠陥が現れたり微粒子汚染物質が増加したりする。

第1表

No	HNO <sub>3</sub> (%)	HF (%)	濃 度 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	洗 淨 時 間 (秒)	温 度 (℃)	洗浄後の表面汚染金属 ( $\times 10^{10}$ atoms/cm <sup>2</sup> )				洗浄後 の表面	ピット 状欠陥	微粒子 汚染	区 分
						Cr	Cu	Fe	Ni				
01	0.50	0.05	なし	300	25	01	2.3	23	ND	×	なし	○	比較例
02	0.10	0.10	なし	300	25	2.4	26	15	ND	△	なし	○	比較例
03	0.50	5.00	なし	300	25	ND	ND	ND	ND	○	なし	○	本発明例1
04	0.50	10.0	なし	300	25	ND	ND	ND	ND	○	なし	○	本発明例1
05	0.50	20.0	なし	300	25	ND	ND	ND	ND	○	なし	○	本発明例1
06	0.50	30.0	なし	300	25	ND	ND	ND	ND	○	あり	×	比較例
07	0.50	5.00	0.1%	300	25	ND	ND	ND	ND	○	なし	○	本発明例1
08	0.50	5.00	なし	300	40	ND	ND	ND	ND	○	なし	○	本発明例1
09	0.50	5.00	なし	300	60	ND	ND	ND	ND	○	なし	○	本発明例1
10	0.50	5.00	なし	300	80	ND	ND	ND	ND	○	なし	○	本発明例1
11	15.0	0.10	なし	300	25	ND	ND	ND	ND	○	なし	○	本発明例1
12	15.0	0.10	0.1%	300	25	ND	ND	ND	ND	○	なし	○	本発明例1
13	15.0	20.0	なし	300	25	ND	ND	ND	ND	○	なし	○	本発明例1
14	15.0	30.0	なし	300	25	ND	ND	ND	ND	○	あり	×	比較例
15	25.0	0.05	なし	300	25	ND	1.8	3.3	ND	×	なし	○	比較例
16	25.0	0.10	なし	300	25	ND	ND	ND	ND	○	なし	○	本発明例1
17	25.0	5.00	なし	300	25	ND	ND	ND	ND	○	なし	○	本発明例1
18	25.0	10.0	なし	300	25	ND	ND	ND	ND	○	なし	○	本発明例1
19	30.0	5.00	なし	300	25	ND	ND	ND	ND	○	あり	○	比較例
20	30.0	20.0	なし	300	25	ND	ND	ND	ND	○	あり	○	比較例
21	スライトエッチ法			300	70	ND	2.8	34	ND	×	なし	○	従来例
22	アンモニア過酸化水素法			600	80	2.7	2.4	77	ND	×	なし	○	従来例
23	塩酸過酸化水素法			600	80	ND	ND	15	ND	×	なし	○	従来例



表 2

No.	BF (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	酸化性ガスの 組成 (%)	膜の成分	成膜 時間 (sec)	成膜 温度 (°C)	成膜後の組成割合 (×10 <sup>10</sup> atoms/cm <sup>2</sup> )				欠陥	電圧	評 分
							Cr	Fe	Ni	Cu			
21	0.05	1.00	なし	なし	600	25	80	80	80	80	なし	○	本発明例(2)
22	0.51	2.10	なし	なし	600	25	80	80	80	80	なし	○	本発明例(2)
23	0.12	2.01	なし	なし	600	25	80	80	80	80	なし	○	本発明例(2)
24	0.50	2.12	なし	なし	600	25	80	80	80	80	なし	○	本発明例(2)
25	1.05	2.11	なし	なし	300	25	80	80	80	80	なし	○	本発明例(2)
26	1.00	1.07	なし	SiF <sub>4</sub> 0.10%	240	25	80	80	80	80	なし	○	本発明例(2)
27	0.12	2.01	なし	なし	120	25	80	80	80	80	なし	○	本発明例(2)
28	0.02	2.04	なし	なし	600	25	9.2	6.8	80	5.3	なし	○	比較例
29	0.01	2.00	なし	なし	600	25	13.2	23.4	80	12.4	なし	○	比較例
30	0.12	2.20	なし	なし	600	40	80	80	80	80	なし	○	本発明例(2)
31	0.05	なし	pure O <sub>2</sub>	なし	600	25	80	80	80	80	なし	○	本発明例(3)
32	0.15	なし	90O <sub>2</sub> -10Ar	なし	600	25	80	80	80	80	なし	○	本発明例(3)
33	1.01	なし	20O <sub>2</sub> -80Ar	SiF <sub>4</sub> 0.10%	300	30	80	80	80	80	なし	○	本発明例(3)
34	0.02	なし	pure O <sub>2</sub>	なし	300	25	5.6	45.8	80	7.9	なし	○	比較例
35	0.15	2.01	なし	なし	600	25	6.0	12.4	80	6.4	なし	○	比較例
36	11.0	2.05	なし	なし	600	25	80	80	80	80	なし	×	比較例
37	5.95	19.2	なし	なし	600	25	80	80	80	80	あり	○	比較例
38	11.2	なし	pure O <sub>2</sub>	なし	600	25	80	80	80	80	あり	×	比較例
39	1.00	なし	20O <sub>2</sub> -80Ar	なし	600	30	80	80	80	80	なし	○	本発明例(3)

## 発明の概要

本発明は、シリコンウェハを成膜すると、  
金属系誘電物質および酸化物誘電物質がともに成  
膜して低減された高価希土のシリコンウェハが得ら  
れた。酸化誘電層の欠陥の発生やライフタイムの低  
下といったシリコンウェハへの品質低下が回避され  
るとともに、ICやLSIなどの高価希土化されたデバイ  
スに使用した場合の電気特性劣化の防止も図られ  
る。

代理人 菅 上 重 生